ÜBER

META- UND PARA-XYLYL-PHOSPHOR-CHLORÜR

UND

EINIGE DERIVATE DERSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT VON

JOSEF WELLER
AUS OBERLAHNSTEIN.

AACHEN
DRUCK VON F. N. PALM.
1888.

Referent: Prof. Dr. Jacobsen.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis in dem organischen Laboratorium der Königl. technischen Hochschule zu Aachen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Michaelis für seine freundliche Unterstützung in Rath und That, sowie für die Ueberlassung des Arbeitsmaterials meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Im Ammoniak lassen sich, wie dies zuerst von *A. W. Hofmann* und *Würtz* gezeigt wurde, die 3 Wasserstoff-Atome der Reihe nach durch organische Radicale ersetzen; das Gleiche ist auch bei den, dem Ammoniak analogen Verbindungen der zur Stickstoffgruppe gehörigen Elemente der Fall; es lassen sich also organische Radicale sowohl im PH_3 als im AsH_3, SbH_3 an Stelle des Wasserstoffs nach und nach einführen. Man erhält so die Phosphine, Arsine und Stibine, welche von *A. W. Hofmann*, *A. Michaelis*, *Thenard*, *Bunsen*, *Landolt* und Anderen näher untersucht sind. *A. W. Hofmann*, dem wir sowohl die Entdeckung, wie auch das Studium der Amine verdanken, unterzog auch die Verbindungen des Phosphors mit Alkoholradicalen der Fettreihe einer ausführlichen Untersuchung. Er stellte die primären und secundären Phosphine durch Erhitzen von Alkylyodiden mit Jodphosphor und Zinkoxyd, die tertiären aus PCl_3 und Zinkalkyl dar.

I $2C_2H_5J + 2PH_4J + ZnO = 2PC_2H_5H_3J + ZnJ_2 + H_2O$

II $2C_2H_5J + PH_4J + ZnO = P(C_2H_5)_2HJ + ZnJ_2 + H_2O$

III $2PCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2P(C_2H_5)_3 + 3ZnCl_2$

Die so erhaltenen Verbindungen sind farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeiten, von äusserst heftigem Geruch. In Wasser sind sie nahezu unlöslich. An der Luft oxydiren sie sich sehr energisch, meist unter Selbstentzündung; ihre Darstellung muss daher unter Luftausschluss geschehen. Mit

den Säuren bilden sie zum Theil unbeständige Salze. Die primären und secundären Phosphine sind nur sehr schwach basisch, es werden daher ihre Salze durch Wasser zersetzt, während die tertiären sehr beständig sind. Durch Oxydation mit Salpetersäure gehen sie in die Phosphinoxyde oder Phosphinsäuren über. Auf diese Weise stellte *A. W. Hofmann* die Mono- und Dimethylphosphinsäure [1]), die Mono- und Diaethylphosphinsäure [2]), das Trimethyl und Triaethylphosphinoxyd u. s. w. dar.

Auch solche Verbindungen, in denen das Alkoholradical substituirend in das Phosphorchlorür eintritt, wurden erhalten, so entdeckte *Michaelis* das Aethyl und Isopropylphosphorchlorür und deren Tetrachloride [3]). Die ersteren erhielt er durch Einwirkung von Quecksilberalkyl auf Phosphorchlorür, indem er das Gemisch beider in Röhren einschloss und auf 230° erhitzte; die Tetrachloride durch Einwirkung von Chlor auf die so erhaltenen Chlorüre. Beim Behandeln mit Wasser gehen beide in die entsprechenden Hydroxylverbindungen (phosphinige resp. Phosphinsäure) über. Während indessen die Abkömmlinge des Phosphorwasserstoffs, des Arsen und Antimonwasserstoffs mit Alkoholradicalen der Fettreihe schon lange bekannt sind, gelang es erst später, aromatische Radicale mit den Elementen der Stickstoffreihe in Verbindung treten zu lassen. Die dazuführenden Reaktionen wurden zuerst von *A. Michaelis* entdeckt und die entstandenen Verbindungen von ihm in Gemeinschaft von *La Coste*, *Köhler*, *Gleichmann*, *Link* und Anderen ausführlich studiert.

Eine Darstellungsmethode gründet sich auf die Umsetzung von Benzol und Phosphorchlorür, indem man die Dämpfe beider durch ein glühendes Rohr leitet.

$$PCl_3 + C_6H_6 = PCl_2\,C_6H_5 + HCl$$

Dieselbe ist jedoch nur bei Benzol anwendbar. Leitet man z. B. Toluol und Phosphorchlorür durch ein glühendes

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 5, 106.
[2]) Das. 5, 110.
[3]) Das. 13, 2174.

Rohr, so erhält man vorzugsweise Dibenzyl und Stilben neben freiem Phosphor, indem das Chlor des Phosphorchlorürs von der Methylgruppe Wasserstoff abspaltet [1]). Eine zweite Darstellung beruht auf der Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl bei höherer Temperatur und unter Druck.

$$PCl_3 + Hg\,(C_6H_5)_2 = C_6H_5\,PCl_2 + Hg\,C_6H_5\,Cl$$

Diese Methode ist ganz allgemein, gibt jedoch schlechte Ausbeute und erfordert die nicht immer leicht zu erhaltenden Quecksilberverbindungen.

Eine dritte Methode, die besonders bei den höheren Homologen zum Ziele führt, liefert die von *Friedel* und *Krafts* entdeckte Reaction. Erhitzt man Phosphorchlorür und aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Chloraluminium, so entstehen Homologe des Phosphenylchlorids in reichlicher Menge, die sich durch Destillation leicht rein darstellen lassen.

In der That sind nach den letzten beiden Methoden bereits einige Homologe des Phosphenylchlorids dargestellt und ausführlich untersucht worden.

So gelang es *Michaelis* und *Paneck* das p und o Tolylphosphorchlorür darzustellen. Sie erhielten die beiden Verbindungen, entsprechend der zweiten Methode, durch Umsetzung des p und o Quecksilberditolyls mit Phosphorchlorür; die p Verbindung auch nach der dritten Methode, welche hier die bei weitem einfachere ist und es gestattet, die Verbindung in bedeutender Quantität darzustellen. Eine Isomere bildet sich daneben nicht, sondern nur anhängende Kohlenwasserstoffe, die durch Ausfrieren der Verbindung entfernt werden können.

Das so erhaltene Para-Tolylphosphorchlorür $C_6H_4{}^{4}{}^{1}PCl_2CH_3$ ist eine farblose Krystallmasse, die bei 25° C. schmilzt und bei 245° unzersetzt siedet. In trockenem Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Mit Wasser zersetzt es sich in die entsprechende tolylphosphinige Säure.

Das Ortho-Tolylphosphorchlorür ist eine farblose Flüssig-

[1]) Michaelis und Lange, Deutsch. chem. Ges. Ber. 8, 2315.

keit, die selbst beim Abkühlen unter -20^0 nicht fest wird und bei 244^0 siedet. Die sonstigen Eigenschaften entsprechen völlig denen des Para-Tolylphosphorchlorürs.

Aus beiden isomeren Chlorüren konnte dann eine Reihe von Derivaten — die phosphinige Säure, die Phosphinsäure, das Phosphin ($C_7 H_7 PH_2$) u. s. w. — leicht erhalten werden. Es verdient noch hervorgehoben zu werden, dass bei der Chloraluminiumreaction der Rest des Phosphorchlorürs niemals in den Methanrest, sondern immer in den des Benzols eintritt, also kein Benzylphosphorchlorür $C_6 H_5 CH_2 PCl_2$ entsteht.

Von *Michaelis* und *Paneck* wurden auch einige Xylylphosphorverbindungen dargestellt, so ein Xylylphosphorchlorür, die entsprechende xylylphosphinige und Xylylphosphinsäure.

Das Xylylphosphorchlorür stellten sie dar durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Phosphorchlorür und Steinkohlentheerxylol. Sie erhielten so eine leicht gelbgefärbte Flüssigkeit, die bis auf -18^0 abgekühlt nicht erstarrte und bei 270^0 siedete. Dieselbe war jedoch kein reines Xylylphosphorchlorür, sondern enthielt einen durch Destillation nicht abtrennbaren Kohlenwasserstoff. Auch das Xylylphosphorchlorür, das die Flüssigkeit enthielt, konnte nicht wohl einheitlich sein, da das Steinkohlentheerxylol bekanntlich ein Gemisch aller drei isomeren Xylole darstellt.

Durch Behandlung mit Wasser erhielten *Michaelis* und *Paneck* aus dem genannten unreinen Chlorür eine bei 98^0 schmelzende, gut krystallisirende xylylphosphinige Säure $C_8 H_9 PO_2 H_2$, und durch Behandlung, erst mit Chlor und dann mit Wasser, eine bei 187^0 schmelzende Xylylphosphinsäure $C_8 H_9 PO(OH)_2$, die ebenfalls gut krystallisirte, jedoch nur in geringer Ausbeute und neben einer grossen Menge öliger Säure.

Da in neuerer Zeit die verschiedenen isomeren Xylole, namentlich die Meta-Verbindung leicht zugänglich geworden sind, so habe ich auf Anregung des Herrn Professor *Dr. A. Michaelis* eine erneute Untersuchung der Xylylphosphorchlorüre und deren Derivate ausgeführt, und zwar zunächst unter Anwendung von Meta- und Paraxylol. Bei der

Chloraluminiumreaction erhielt ich so neben den Xylylphosphorchlorüren nur relativ wenig hochsiedende Kohlenwasserstoffe, so dass also diese sich bei der Anwendung von Steinkohlentheerxylol aus dem Orthoxylol gebildet haben müssen.

Die xylylphosphinige Säure *Panecks* hat sich bei meinen Untersuchungen von der Stellung 1·3·4 (PO_2H_2) also als Derivat des Metaxylols ergeben. Die bei 187° schmelzende Phosphinsäure ist wahrscheinlich als die weiter unten beschriebene α Xylylphosphinsäure anzusprechen, die bei 194° schmilzt und dieselbe Stellung wie die phosphorige Säure besitzt, verunreinigt mit etwas der bei 161° schmelzenden β Metaxylylphosphinsäure. Es ist dies wahrscheinlicher, als die Annahme, dass die *Paneck*'sche Säure mit der von mir dargestellten bei 179°—80° schmelzenden Paraxylylphosphinsäure identisch ist, einerseits weil die phosphinige Säure sicher der Metareihe angehört, anderseits weil Metaxylol den Hauptbestandtheil des Steinkohlentheerxylols ausmacht.

I. Derivate des Meta-Xylols.

Zur Darstellung von Meta-Xylylphosphorchlorür standen mir dem vorhergehenden entsprechend zwei Wege offen: Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdixylyl oder Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Phosphorchlorür und Meta-Xylol.

Ich will gleich hier anführen, dass ich auf letztere Weise wohl ein reines (von Kohlenwasserstoffen freies) Xylylphosphorchlorür erhielt, dieses sich aber bei Untersuchung der daraus erhaltenen Phosphinsäuren als ein Gemisch von zwei Isomeren erwies. Da sich dies Gemisch durch Destillation nicht in die Componenten zerlegen liess, so blieb mir zur Darstellung eines einheitlichen Chlorürs nur der erste Weg übrig. Ich stellte daher das früher noch nicht erhaltene

Metaquecksilberxylyl $Hg(C_8 H_9)_2$ mit der Stellung 1·3·4·(Hg) dar und gelangte mit Hülfe desselben zu dem 1·3·4 Xylyl-

phosphorchlorür $C_6 H_3 \begin{cases} PCl_2\ (4) \\ CH_3\ (3) \\ CH_3\ (1) \end{cases}$ durch dessen Untersuchung

sich zugleich ergab, dass das vermittelst Chloraluminium erhaltene Gemisch vorwiegend aus diesem Chlorür besteht, und welche Stellung die Gruppe $PO_3 H_2$ in den obengenannten Phosphinsäuren einnimmt. Auch hier tritt also der Phosphorsäurerest in den aromatischen Kern.

Durch Oxydation mittelst übermangansauren Kaliums habe ich die Xylylphosphinsäuren in Monocarbonsäuren übergeführt, die ich in Folgendem, der Benzophosphinsäure entsprechend, als Toluphosphinsäure bezeichnen werde.

1·3·4 Xylylposphorchlorür.

Zur Darstellung dieser Verbindung war, wie angegeben, zunächst die Beschaffung von Metaquecksilberdixylyl nöthig. Dasselbe liess sich ziemlich leicht nach der Methode von *Dreher* und *Otto* aus Bromxylol und Natriumamalgam in folgender Weise erhalten.

Darstellung des 1·3·4 Quecksilberdixylyls.

$Hg\ (C_8 H_9)_2$.

Das 1·3·4 Bromxylol entsteht bekanntlich durch Einwirkung von Brom auf Xylol, ohne dass sich ein zweites Isomeres daneben bildet. Zur Ausführung der Bromirung verfährt man sehr bequem und mit fast quantitativer Ausbeute in folgender Weise: 106 gr m Xylol (1 Mol) wurden in einem geräumigen Kolben mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff gemischt, mit Wasser und etwas Eisenchloridlösung [1]) übergossen und dann 160 gr Brom (2 Mol)

[1]) Das Eisenchlorid ist bekanntlich nach den von *Page* und *Scheufelen* in *Lothar Meyer's* Laboratorium ausgeführten Versuchen ein ausgezeichneter Chlor- und Bromüberträger.

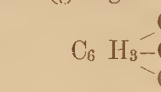
allmählich unter lebhaftem Umschütteln hinzugefügt. Bei heftiger Einwirkung, die man zuweilen durch Abkühlung mit kaltem Wasser vermindern muss, erfolgt dann die Bromirung, ohne dass man von dem gebildeten Bromwasserstoff, der sich in dem zugegebenen Wasser löst, im mindesten belästigt wird. Nachdem alles Brom hinzugefügt und das Gemisch vollkommen erkaltet ist, wäscht man die untere dunkele Flüssigkeit einmal im Scheidetrichter mit Wasser aus. Um das Eisenchlorid zu entfernen, schüttelt man mit Natronlauge bis zur vollkommenen Entfärbung und trocknet die Schwefelkohlenstofflösung mit Chlorcalcium. Destillirt man dann den Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade ab und fractionirt, so erhält man schon nach zweimaliger Fractionirung ganz reines bei 202 bis 203° siedendes 1·3·4 Bromxylol. Es wurden so von der oben angegebenen Menge Xylol 170° gr Bromxylol erhalten, während sich 185 gr berechnen. Die Ausbeute beträgt also etwa 92 Prozent. Zur Darstellung des Quecksilberdixylyls wurden, entsprechend der Vorschrift von *Drcher* und *Otto* resp. derjenigen von *Michaelis* [1]) und von *Aronheim* [2]) 100 gr Bromxylol mit dem gleichen Volumen Steinkohlentheorxylol und $^1/_{10}$ des Volumen reinen Essigester vermischt und mit etwa $1^1/_2$ prozentigem Natriumamalgam, das die doppelte Menge Natrium enthielt, als zur Reaction nothwendig ist, im Oelbad am Rückflusskühler auf 150° bis 160° zum lebhaften Sieden erhitzt. Nach 12 bis 15 stündigem Kochen ist die Reaction beendigt. Der durch Ausscheiden von Bromnatrium und Quecksilberdixylyl fast ganz erstarrte Kolbeninhalt wird nun dreimal mit siedendem Benzol ausgezogen, in welchem das Quecksilberdixylyl ziemlich leicht löslich ist. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat sogleich eine ziemlich beträchtliche Menge des Quecksilberdixylyls in farblosen, feinen Nadeln aus, die abfiltrirt, abgesogen und mit kaltem Alkohol gewaschen werden. Durch Abdestilliren des Benzols wird der Rest des Quecksilberdixylyls gewonnen und zuletzt die ganze Menge aus heissem

[1]) Ann. Chem. 184, 280.
[2]) Ann. Chem. 194, 145.

Alkohol umkrystallisirt. Von 200 gr Meta-Xylol erhält man 100—110 gr Quecksilberdixylyl. Das Quecksilberdixylyl krystallisirt in feinen, filzartigen, vereinigten Nadeln, die bei 169 bis 170° schmelzen. Es ist schwer löslich in Aether, Alkohol und kaltem Benzol, leicht in heissem. Mit Salzsäure setzt es sich sehr leicht um, so dass einige Minuten langes Kochen mit conc. Salzsäure genügt, um es in Quecksilberchlorid und Xylol überzuführen.

Ich will noch bemerken, dass ein anderes (Para) Quecksilberdixylyl von *Jacobsen*[1]) aus Monobromparaxylol

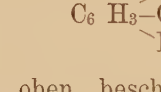
und Natriumamalgam (gelegentlich der Darstellung von



aus Bromparaxylol, Chlorkohlensäureaether und Natriumamalgam) erhalten worden ist.

Dasselbe schmilzt bei 123°, bildet harte, durchsichtige, derbe Prismen und ist in Aether und Alkohol schwer, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Darstellung des 1·3·4 Xylylphosphorchlorürs.



Um aus dem oben beschriebenen 1·3·4 Quecksilberxylyl das entsprechende Xylylphosphorchlorür zu erhalten, wurden nach der Vorschrift von *Michaelis* und *Paneck* 10 gr Quecksilberxylyl mit 25 gr Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Trotzdem das Quecksilberdixylyl sehr leicht in warmem Phosphorchlorür löslich ist, tritt beim Erhitzen auf 120—130—150—180° noch keine Reaction ein, erst bei höherer Temperatur 230—240° schwärzt sich der Rohrinhalt und die Reaction beginnt; doch auch bei dieser

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 14, 2112.

Temperatur ist sie erst nach 12stündigem Erhitzen vollständig. Nach dem Erkalten filtrirt man den Rohrinhalt ab. Die Lösung enthält dann Phosphorchlorür, Xylylphosphorchlorür, etwas gelöstes Quecksilberchlorid und wohl etwas Quecksilbermonoxylylchlorid. Zur Entfernung der letztgenannten Körper versetzt man das Filtrat mit dem doppelten Volumen Petroleumaether, wodurch ein weisser Niederschlag entsteht, der sich durch ein mit Petroleumaether befeuchtetes Filter von der Flüssigkeit trennen lässt. Durch Destillation wird das Xylylphosphorchlorür isolirt, auf's Neue mit Petroleumaether versetzt, filtrirt und destillirt. Diese Manipulation wird mehrere mal wiederholt, worauf das Chlorür rein ist. Die schwierige Entfernung der gelösten und immer etwas mit überdestillirenden Quecksilberverbindungen erschwert die Darstellung der reinen Verbindung ganz ungemein.

Die Analyse des wie angegeben dargestellten Chlorürs ergab:

0,4114 gr Sub. gab 0,5655 gr Ag Cl

Berechnet für die Formel	Gefunden
$C_6 H_3 CH_3 CH_3 P Cl_2$	
Cl 34,29 %	34,00 %

Das reine 1.3.4 m.-Xylylphosphorchlorür bildet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die unter —20° abgekühlt nicht fest wird und bei 256 – 258° siedet. An der Luft raucht sie und färbt sich durch ausgeschiedene feste Phosphorverbindungen schwach gelb. Das spec. Gewicht derselben ist bei 18° C. gleich 1,24, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Alkohol und Wasser zersetzen das Xylylphosphorchlorür schon in der Kälte. Chlor wird von demselben unter lebhafter Wärmeentwickelung aufgenommen, indem Xylylphosphortetrachlorid als gelbe an der Luft stark rauchende, dicke Flüssigkeit entsteht, die beim Abkühlen nicht erstarrt. Mit Wasser zersetzt es sich sehr leicht und geht in das Oxychlorid resp. in die entsprechende Säure über.

Durch Wasser wird das Xylylphosphorchlorür in die xylylphosphinige Säure $C_6 H_3 \begin{matrix} PO_2 H_2 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}$ übergeführt. Lässt man

das Chlorür langsam und unter Umrühren in kochendes Wasser fliessen, so löst sich dasselbe unter lebhafter Salzsäureentwickelung in demselben auf. Beim Erkalten fällt die genannte Säure sofort als Oel aus, das nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wird mitsammt den beim völligen Erkalten noch weiter ausgeschiedenen Krystallen, zur Entfernung der Salzsäure, mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Beim Stehen der alkoholischen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirt die Säure in glänzenden Würfeln aus, die den Schmelzpunkt 99—100° zeigen.

Die Analyse ergab:

0,1938 gr Sub. gab 0,1120 gr H_2O
0,4010 gr CO_2

Berechnet für die Formel: $C_6 H_3 CH_3 CH_3 PO_2 H_2$	Gefunden:
C 56,46 %	56,52 %
H 6,47 %	6,58 %

Wie aus dem Folgenden ersichtlich werden wird, ist diese 1·3·4 Xylylphosphinsäure mit der aus dem Xylylphosphorchlorür der Aluminiumreaction dargestellten Säure identisch und wird weiter unten noch näher beschrieben werden.

Behandelt man das Xylylphosphortetrachlorid mit Wasser, so zersetzt es sich unter lebhafter Reaction und Salzsäure-Entwickelung zu Oxychlorid, das sich am Boden als braunes, dickes Oel absetzt. Beim Erhitzen geht dasselbe in die entsprechende Säure über. Ist das Xylylphosphorchlorür zu lange mit freiem Chlor in Verbindung gewesen, so haben sich gechlorte Kohlenwasserstoffe gebildet, welche durch Wasser nicht zersetzt werden. Man filtrirt dann die Lösung durch ein nasses Filter und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Beim Erkalten krystallisirt die 1·3·4 m.-Xylylphosphinsäure in durchsichtigen Nadeln oder aus verdünnter Lösung in ziemlich langen, dicken Nadeln, die bei 194° schmelzen. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sowie in Alkohol leicht löslich und wird ebenfalls

weiter unten näher charakterisirt werden, da sie aus dem vermittelst Aluminiumchlorid erhaltenen Gemisch sehr leicht in grossen Mengen erhalten wird.

Die Analyse ergab:

0,2175 gr Sub. gaben 0,4108 gr CO_2
0,1184 gr H_2O

Berechnet für die Formel $C_6H_3CH_3CH_3PO(OH)_2$	Gefunden
C = 51,61 %	51,52
H = 5,04 %	6,05

Xylylphosphorchlorür aus Meta-Xylol, Phosphorchlorür und Chloraluminium.

Bringt man nach Vorschrift von *Michaelis* und *Paneck* zu einem Gemisch von 150 gr Xylol und 200 gr Phosphorchlorür, das sich in einem 2-Liter-Kolben befindet, 30 gr sublimirtes Aluminiumchlorid, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur unter schwachem Erwärmen und Bildung von Gasblasen eine Einwirkung statt. Erwärmt man dieses Gemenge, so beginnt sofort eine starke Salzsäureentwickelung, das Aluminiumchlorid, das anfangs in der Flüssigkeit suspendirt war, löst sich allmählich auf, die ganze Masse färbt sich tief rothbraun und wird dickflüssig. Nach 36stündigem Kochen auf dem Sandbade am Rückflusskühler, der vortheilhaft durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen ist, um Anziehung von Feuchtigkeit seitens des Phosphorchlorürs zu vermeiden, scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die obere durchsichtig und hellgelb, die untere dunkelbraun, undurchsichtig und von der Consistenz eines Oeles ist.

Sobald sich die untere Schicht nicht mehr vergrössert, was nach etwa 36stündigem Kochen der Fall zu sein pflegt, lässt man erkalten, bringt das ganze Gemisch in einen ziemlich grossen Scheidetrichter, versetzt mit doppeltem Volumen, unter 100° siedendem Petroleumaether und schüttelt gut durch. Hierauf lässt man den Scheidetrichter eine Zeit lang

offen, dann verschlossen stehen. Nach 12—16 Stunden wird die obere Schicht, die anfangs durch etwas der untern Schicht getrübt ist, wasserhell. Die untere rothbraune, undurchsichtige Masse enthält fast sämmtliches Aluminiumchlorid und wird sorgfältig von der obern getrennt.

Nachdem der Petroleumaether auf dem Wasserbade abdestillirt ist, wird die obere helle Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen. Die Destillation wird im Kohlensäurestrom vorgenommen und folgende Fractionen eingehalten werden:

1—120° Petroleumaether und Phosphorchlorür;
120—200° m.-Xylol und Phosphorchlorür;
200—250° m.-Xylol und m.-Xylylphosphorchlorür;
250—260° fast reines m.-Xylylphosphorchlorür;
260—270° durch Kohlenwasserstoffe verunreinigtes m.-Xylylphosphorchlorür;
270—300° gechlorte Kohlenwasserstoffe.

Die Fraktion 250—260° enthält fast alles Xylylphosphorchlorür. Bei genügender Fractionirung findet man den Siedepunkt des reinen Xylylphosphorchlorürs bei 256°.

Das so dargestellte M.-Xylylphosphorchlorür ist eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die unter —30° abgekühlt, nicht fest wird. Bei 18° hat sie das spec. Gewicht 1,24, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen. An der Luft raucht sie, färbt sich schwach gelb und geht in die entsprechende xylylphosphinige Säure über.

Dieses so erhaltene Chlorür besteht, wie schon oben angegeben, aus einem Gemisch von einem Xylylphosphorchlorür der Stellung $C\overset{1}{H}_3\ C\overset{3}{H}_3\ P\overset{4}{Cl}_2$ und einem zweiten, dem wahrscheinlich die Stellung 1·3·5 zukommt. Bei den Xylylphosphinsäuren, die vermittelst dieses Gemisches erhalten werden, ist dies weiter besprochen.

Meta-Xylylphosphortetrachloride.

$C_8\ H_9\ PCl_4$.

Leitet man über das oben beschriebene Xylylphosphorchlorür einen Strom von trockenem Chlorgas, so addirt dieses

das Chlor gleich dem Phosphorchlorür, dem Phosphenylchlorid und dem Tolylphosphorchlorür unter starkem Erhitzen, das sich, falls nicht gehörig gekühlt wird, derart steigern kann, dass Spaltungen eintreten, die die Reinheit und Quantität der Ausbeute stark beeinträchtigen können. Die Reaction verläuft nach der Formel

$$C_8 H_9 PCl_2 + Cl_2 = C_8 H_9 PCl_4$$

Zur Darstellung des m.-Xylylphosphortetrachlorids bringt man 5—10 gr m.-Xylylphosphorchlorür in ein lufttrockenes Kölbchen, verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Kork, durch welchen eine Gaszuleitungsröhre und eine Ableitungsröhre führt. Das Gaszuleitungsrohr ist verschiebbar und kann in beliebige Entfernung von der Flüssigkeitsoberfläche gestellt werden. Es ist sehr zu empfehlen, das getrocknete Chlor möglichst langsam zutreten zu lassen, da sich sonst die Masse zu sehr erhitzt und Verluste unvermeidlich werden.

Am besten schiebt man die Zuleitungsröhre anfangs hoch, kühlt gut mit Eis oder kaltem Wasser und lässt erst, wenn nur noch wenig Chlor aufgenommen wird, dies auf die Oberfläche der Flüssigkeit oder in dieselbe, unter zeitweisem Umschütteln, eintreten.

Das so erhaltene Xylylphosphortetrachlorid ist entsprechend dem Chlorür ein Gemisch von 1·3·4 Xylylphosphorchlorid und einem Isomeren, von der Stellung 1·2·3 oder wahrscheinlicher 1·3·5. Das Gemisch ist eine von Krystallen durchsetzte, dickflüssige Masse. Da das reine 1·3·4 Tetrachlorid flüssig ist, so müssen die Krystalle aus 1·3·5 oder 1·2·3 Xylylphosphortetrachlorid bestehen. Das m.-Xylylphosphortetrachlorid zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und geht in das Xylylphosphoroxychlorid über; mit Wasser zusammengebracht entsteht zuerst dieselbe Verbindung, dann Xylylphosphinsäure. Mit trockenem Schwefeldioxyd geht das Tetrachlorid in das Oxychlorid über, das in diesem Fall nicht weiter verändert wird, indem gleichzeitig Thionylchlorid entsteht.

$$C_8 H_9 PCl_4 + SO_2 = C_8 H_9 POCl_2 + SOCl_2$$

Eine Analyse der Verbindung ist wegen der leichten Veränderlichkeit derselben einerseits und der Eigenschaft,

Chlor zu absorbiren, anderseits, mit Aussicht stimmende Zahlen zu erhalten, nicht ausführbar. Ein Zweifel über die Zusammensetzung ist aber, mit Rücksicht auf das den Verbindungen $C_6 H_5 PCl_4$, $C_7 H_7 PCl_4$ analoge Verhalten und die Umsetzungen mit Wasser und schwefliger Säure, nicht möglich.

Meta-Xylylphosphoroxychloride.

$C_8 H_9 POCl_2$.

Ein Gemisch zweier isomerer m.-Xylylphosphoroxychloride wird am leichtesten nach der eben angegebenen Reaction durch Zersetzung des m.-Xylylphosphortetrachlorids mit schwefliger Säure erhalten, entsteht aber auch, wie wir oben gesehen haben, durch Einwirkung von wenig Wasser auf das Tetrachlorid. Zur Darstellung bringt man 5 bis 6 gr Tetrachlorid in ein kleines, trockenes Kölbchen, verschliesst durch einen doppelt durchbohrten Stopfen, welcher eine Gaszuleitungsröhre und Ableitungsröhre enthält. Leitet man nun einen Strom trocknen Schwefeldioxyds hinzu, so erwärmt sich anfangs die Masse sehr stark, später weniger, und die ganze Masse wird dünnflüssig. Die so erhaltene, schwach gelbgefärbte Flüssigkeit enthält zwei isomere Xylylphosphoroxychloride und Thionylchlorid. Das Thionylchlorid, welches bei 78° siedet, lässt sich durch Destillation leicht entfernen. Die beiden Isomeren konnten aber durch Destillation nicht getrennt werden.

Das Gemisch der reinen Xylylphosphoroxychloride ist eine wasserhelle, das Licht stark brechende, an der Luft Feuchtigkeit anziehende Flüssigkeit. Dieselbe zeigt keinen konstanten Siedepunkt, sondern geht von 280°—300° über; unter —18° abgekühlt, wird sie nicht fest.

Hydroxylderivate des Xylylphosphorchlorürs.

Meta-Xylylphosphinige Säure.

$$C_6H_5CH_3CH_3PO\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}$$

Die m. xylylphosphinige Säure entspricht der phosphorigen Säure und wird analog dieser durch Zersetzung des Xylylphosphorchlorürs dargestellt. Um die xylylphosphinige Säure zu erhalten, lässt man, genau wie schon oben bei der Darstellung der Säure aus dem reinen 1·3·4 Xylylphosphorchlorür angegeben, zu einem grossen Ueberschuss von kochendem Wasser Xylylphosphorchlorür unter stetem Umrühren zufliessen und kocht so lange, bis alles Xylylphosphorchlorür sich gelöst, d. h. zersetzt hat. Die Reaction verläuft sehr lebhaft und unter Salzsäureentwickelung.

$$C_8H_9PCl_2 + 2H_2O = C_8H_9PO_2H_2 + 2HCl.$$

Lässt man erkalten, so scheidet sich am Boden des Gefässes sofort ein dickes, rothbraunes Oel aus, welches nach einiger Zeit zum grössten Theil fest wird. Da der zurückbleibende feste Körper in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, so kann er durch Abgiessen des Wassers und Abwaschen des Oeles leicht isolirt werden. Aus einer Lösung in verdünntem Alkohol krystallisirt der feste Körper in schönen, wasserhellen Würfeln aus. Das abgewaschene Oel wurde trotz vieler Bemühungen weder aus Wasser noch aus Alkohol fest und konnte daher leider nicht näher untersucht werden. Eine Analyse der würfelförmigen Krystalle ergab für $C_8H_9PO_2H_2$ stimmende Zahlen:

0,1817 gr Sub. gaben 0,1101 H_2O
0,3686 CO_2

Berechnet für die Formel $C_8H_9PO_2H_2$		Gefunden
C	56,46 %	56,32 %
H	6,47 %	6,70 %

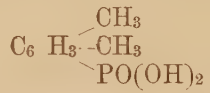
Die xylylphosphinige Säure krystallisirt in schönen, hellen, gut ausgebildeten Krystallen, anscheinend des regulären Sytems, die bei 100° schmelzen. In kaltem Wasser und Aether ist sie wenig, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich.

Wie aus der Analyse, dem Schmelzpunkt, der Krystallform und dem Verhalten gegen Lösungsmittel hervorgeht, ist die so erhaltene xylylphosphinige Säure mit der früher erhaltenen 1·3·4 xylylphosphinigen Säure identisch, muss also auch die Stellung 1·3·4 haben

$$\overset{1}{C_6}\ H_3\ \overset{3}{CH_3}\ \overset{4}{CH_3}\ PO_2\ H_2.$$

Das Oel, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, ist wahrscheinlich eine zweite xylylphosphinige Säure und hat die Stellung 1·3·5 oder 1·2·3.

Darstellung der Meta-Xylylphosphinsäure.



Behandelt man Xylylphosphortetrachlorid oder Xylylphosphoroxychlorid mit Wasser, so resultirt in beiden Fällen dieselbe Verbindung, nämlich Meta-Xylylphosphinsäure.

Bringt man zunächst das Tetrachlorid mit Wasser zusammen, so bildet sich dabei zuerst Xylylphosphoroxychlorid, welches als schwere, ölige Flüssigkeit zu Boden sinkt und sich erst allmählich beim Kochen unter lebhafter Salzsäure-Entwickelung in Xylylphosphinsäure umsetzt. Man hat darauf zu achten, dass das bei dieser Reaction angewandte Tetrachlorid seinerseits frei von gechlortem Kohlenwasserstoffe ist. Diese sind dem Tetrachlorid leicht beigemengt, wenn bei der Darstellung die Reaction zu heftig war, oder wenn Chlor zu lange auf das Chlorid eingewirkt hat. Bei Anwendung eines solchen Chlorides entsteht bei der Zersetzung mit Wasser stets ein rothbraunes Oel, das sich auch nach längrem Kochen im Wasser nicht löst und abfiltrirt werden muss. Dieses von mir nicht näher untersuchte Oel

besteht, seinem stechenden Geruch nach, wahrscheinlich aus gechlorten Kohlenwasserstoffen, etwa gechlorten Xylolen, die nach den Gleichungen:

$C_8 H_9 PCl_4 + Cl_2 = C_8 H_9 Cl + PCl_5$

$C_8 H_9 PCl_4 + Cl_4 = C_8 H_8 Cl_2 + HCl + PCl_5$ u. s. w.

entstehen können.

Nach dem Eindampfen des Filtrats krystallisirt die Xylylphosphinsäure in schönen verfilzten Nadeln aus.

Man hat bei dem Eindampfen darauf zu achten, dass sich während desselben kein Oel ausscheidet, da sich sonst beim Erkalten ein grosser Theil der Säure auf dem Boden des Gefässes als dicke, ölige Masse niederschlägt und nicht ohne Verluste zum Krystallisiren gebracht werden kann. Vortheilhaft ist es, nach dem Einengen eine kleine Menge Alkohol zuzusetzen und im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk verdunsten zu lassen. Die m.-Xylylphosphinsäure kommt dann in wolligen, verfilzten Nadeln heraus, die das ganze Gefäss einnehmen und alle Mutterlauge einschliessen. Diese werden abfiltrirt, abgepresst, auf Thonplatten über Kalk getrocknet und so von der anhängenden Salzsäure befreit.

Eine Schmelzpunktbestimmung ergab, dass die Substanz ein Gemisch von mindestens zwei Säuren war. Ein Theil der Verbindung fing nämlich schon bei 161° an zu schmelzen, während ein zweiter Theil erst bei 180° flüssig wurde.

Zur Trennung der Säuren wurde das auf Thonplatten getrocknete und von Salzsäure befreite Säuregemisch mehreremal aus warmem Wasser umkrystallisirt, wobei ich zuletzt zwei wohl charakterisirte Säuren erhielt, eine vom Schmelzpunkt 194° und eine vom Schmelzpunkt 161°, die ich in Folgendem als α und β Xylylphosphinsäuren von einander unterscheiden will. In einzelnen Fällen erhielt ich auch eine chlorhaltige Säure, die bei 218° schmolz, deren Menge aber zur näheren Untersuchung nicht ausreichte.

Statt auf diese Weise zu verfahren, kann man das Tetrachlorid auch erst in oben angegebener Weise in Oxychlorid überführen, dies durch Destillation reinigen und dann durch Kochen mit Wasser zersetzen. Man hat dann bei der

Destillation u. s. w. kleine Verluste, die aber durch grösste Reinheit der erhaltenen Säuren und rasche Trennung mehr wie aufgewogen werden. Eine chlorhaltige Säure wurde in diesem Falle nicht beobachtet. Die erhaltenen isomeren Säuren unterscheiden sich dem vorher angegebenen nach wahrscheinlich durch die verschiedene Stellung des Phosphorsäurerestes PO_3H_2 zu den Methylgruppen. Die eine der Säuren und zwar die bei 194° schmelzende α Säure ist sicher von der Constitution

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1\\ CH_3 & 3\\ PO(OH)_2 & 4\end{cases}$$

da sie mit der Xylylphosphinsäure in allen Eigenschaften übereinstimmt, die aus dem Xylylphosphortetrachlorid erhalten wurde, zu dem Quecksilberdixylyl (1·3·4) als Ausgangspunkt gedient hatte. Die zweite Säure könnte nun allerdings auch als Tolylmethylphosphinsäure

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\ CH_2\,PO(OH)_2\end{cases}$$

angesprochen werden; allein hiergegen spricht ihre grosse Uebereinstimmung mit der α Säure in chemischer Beziehung und das Verhalten derselben gegen eine alkalische Lösung übermangansauren Kalis; durch diese wird sie in eine Carbonsäure von der Zusammensetzung

$$C_7H_6\begin{cases}COOH\\ PO(OH)_2\end{cases} \text{ resp. } C_6H_3\begin{cases}COOH\\ CH_3\\ PO(OH)_2\end{cases}$$

übergeführt, während eine Tolylmethylphosphinsäure aller Wahrscheinlichkeit nach unter Bildung von Phosphorsäure zerfallen würde. Auch das Verhalten der β Xylylphosphinsäure gegen Brom in wässeriger Lösung spricht dafür, dass der Phosphorsäurerest sich im aromatischen Kern befindet. Die Stellung der Methylgruppen zu dem Phosphorsäurerest ist nicht festgestellt worden, er hat entweder die Stellung

$$\overset{1}{CH_3}\cdot\overset{3}{CH_3}\cdot\overset{5}{PO(OH)_2} \text{ oder } \overset{1}{CH_3}\cdot\overset{2}{PO(OH)_2}\cdot\overset{3}{CH_3}$$

doch ist erstere bei weitem wahrscheinlicher.

Ich wende mich nun zur nähern Charakterisirung der einzelnen Säuren sowie einiger Salze derselben.

α Meta-Xylylphosphinsäure.

$C_6 H_3 CH_3 CH_3 PO(OH)_2$

1·3·4.

Die nach den oben angeführten Methoden dargestellte α m.-Xylylphosphinsäure bildet lange, derbe, weisse Nadeln, die sich aus reinem Wasser matt und verfilzt, aus alkoholhaltigem Wasser glänzend und compakt absetzen. Dieselben schmelzen bei 194°. In kaltem Wasser ist die Säure schwerer wie in heissem Wasser löslich. 100 Th. Wasser von 100° lösen 6,5 Th. 100 Th. Wasser von 20° lösen 1,5 Th. der Säure. In Alkohol ist sie leicht, in alkoholhaltigem Wasser ziemlich, in Aether schwer löslich.

Erhitzt man die Xylylphosphinsäure im Reagensrohr, so zersetzt sie sich unter Bildung von m.-Xylol und Metaphosphorsäure und entsprechend beim Erhitzen mit Natronkalk in m.-Xylol und orthophosphorsaures Salz.

$$C_6 H_3 CH_3 CH_3 PO(OH)_2 = C_6 H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} + HPO_3$$

$$C_6 H_3 CH_3 CH_3 PO(OH)_2 + 3NaOH = C_6 H_4(CH_3)_2 + Na_3 PO_4 + H_2O$$

Die Analyse ergab:

0,1638 gr Sub. lieferten 0,3096 CO_2 und 0,1638 H_2O

Berechnet für die Formel $C_8 H_9 PO(OH)$	Gefunden
C = 51,61 %	51,57 %
H = 5,94 %	5,80 %

Die α m.-Xylylphosphinsäure ist eine zweibasische Säure, sie kann daher zwei Reihen von Salzen bilden, entweder saure, in denen 1 Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe, oder neutrale, in denen beide Wasserstoffe der Hydroxylgruppe durch Metalle ersetzt sind.

Saures α xylylphosphinsaures Kalium.

$$C_8 H_9 PO \begin{matrix} OH \\ OK \end{matrix}$$

Das Kaliumsalz wird dargestellt, indem man Kalilauge durch wässrige Lösung von Xylylphosphinsäure neutralisirt,

etwas erwärmt, und dann einen Ueberschuss von Xylylphosphinsäure zugibt. Beim Erkalten krystallisirt das saure xylylphosphinsaure Kalium in schönen, wasserhellen Nadeln aus, die abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und auf Thonplatten getrocknet wurden.

Die Analyse ergab:

0,2116 gr Sub. gab 0,2266 gr $K_2 Pt Cl_6$

Berechnet für die Formel	Gefunden
$C_6 H_9 PO_3 HK$	
K = 17,41 %	17,22 %

Die Xylylphosphinsäure gibt also auf diese Weise mit Kali behandelt, ein saures Salz, während *Paneck* aus der Tolylphosphinsäure auf dieselbe Art ein übersaures Salz von der Zusammensetzung

$CH_3 C_6 H_4 POOHOK + CH_3 C_6 H_4 PO(OH)_2$ erhielt.

Neutrales α xylylphosphinsaures Barium.

$C_8 H_9 PO_3 Ba + H_2O$

Versetzt man eine Lösung der α Xylylphosphinsäure mit Chlorbarium, so tritt sofort eine Trübung ein, erhitzt man die Lösung zum Sieden, so fällt das xylylphosphinsaure Barium in schönen, weissen, perlmutterglänzenden Krystallen aus. Dieselben sind in kaltem Wasser etwas löslich, man muss sie daher heiss abfiltriren und mit kochendem Wasser auswaschen.

1) 0,3596 gr gaben bei 100° 0,0198 gr H_2O ab.

2) 0,1984 gr (getrocknet) gaben 0,1428 gr $BaSO_4$.

Zur Bariumbestimmung wurde die Substanz in Alkohol gelöst und mit Schwefelsäure versetzt.

1.

Berechnet für die Formel	Gefunden
$C_8 H_9 PO_3 Ba + H_2O$	
H_2O = 5,31 %	5,53

2.

Berechnet für die Formel	Gefunden
$C_8 H_9 PO_3 Ba$	
Ba = 42,66 %	42,31 %

Saures α m.-xylyphosphinsaures Cadmium.

$(C_8 H_9 PO_3 H)_2 Cd + H_2O$

Dieses Salz wird dargestellt, indem man zu der in Wasser gelösten Säure fein gepulvertes Cadmiumcarbonat setzt und gelinde bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung erwärmt, worauf man erkalten lässt und filtrirt. Kocht man nun das Filtrat längere Zeit, so fällt das saure xylylphosphinsaure Cadmium aus. Dasselbe wird abfiltrirt und auf Thonplatten im Vacuum getrocknet.

1) 0,3492 gr verloren bei 12 Stunden langem Trocknen auf 110° 0,0150 gr. $H_2 O$,

2) 0,3352 gr trockne Sub. gab 0,1002 Cd S.

	Berechnet für die Formel $(C_8 H_9 PO_3 H)_2 Cd + H_2O$	Gefunden
H_2 =	3,60 %	4,00 %

2)	Berechnet für die Formel $(C_8 H_9 PO_3 H)_2 Cd$	Gefunden
Cd =	23,18 %	23,30 %

Saures xylylphosphinsaures Nickel.

$(C_8 H_9 PO_3 H)_2 Ni + H_2O$

Dieses Salz stellt man dar, indem man zu der in Wasser gelösten Säure einen Ueberschuss von gepulvertem Nickelcarbonat setzt und eine Zeit lang kocht. Sobald die Kohlensäureentwickelung aufhört, filtrirt man ab und lässt das Filtrat in Vacuum über Schwefelsäure verdunsten, wobei das saure xylylphosphinsaure Nickel in kleinen, glänzenden Blättchen von grüner Farbe auskrystallisirt. Bei längerm Erhitzen auf 110° verlieren die Krystalle ihr Wasser und nehmen eine schwachgelbe Farbe an.

Die auf Thonteller getrockneten Krystalle gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,2322 gr gaben bei 110° 0,0100 gr $H_2 O$ ab,

2) 0,2227 gr (getrocknet) gaben 0,0386 Ni O.

1)	Berechnet für die Formel $(C_8 H_9 PO_3 H)_2 Ni + H_2O$	Gefunden
H_2O =	4,03 %	4,34 %

2) Berechnet für die Formel $(C_8 H_9 PO_3 H)_2 Ni$	Gefunden
Ni = 13,67 %	13,51 %

Neutrales α xylylphosphinsaures Silber.

$C_8 H_9 PO_3 Ag_2$

Die mit Ammoniak genau neutralisirte, wässrige Lösung der α Xylylphosphinsäure wurde mit salpetersaurem Silber versetzt. Es fiel sofort ein weisser, käsiger Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen, auf Thonplatten getrocknet und analysirt wurde.

Ich erhielt so folgende Zahlen:

0,1976 gr. Sub. in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure versetzt, gaben 0,1425 gr. Ag Cl.

Berechnet für die Formel $C_8 H_9 PO_3 Ag_2$	Gefunden
Ag = 53,89 %	54,20 %

β Meta-Xylylphosphinsäure.

$C_6 H_3 \overset{1}{CH_3} \overset{3}{CH_3} \overset{5\,[?]}{PO(OH)_2}$

Die β m.-Xylylphosphinsäure, auf die oben beschriebene Weise dargestellt, krystallisirt in schmalen Blättchen, die häufig wie Nadeln aussehen. Sie zeigt den constanten Schmelzpunkt 161°. Durch Erhitzen im Reagensrohr geht sie, wie die isomere α Säure in m.-Xylol und Metaphosphorsäure, durch Erhitzen mit Natronkalk in m.-Xylol und orthophosphorsaures Natrium über, und zwar nach den Gleichungen:

$$C_6 H_3 CH_3 CH_3 PO(OH)_2 = C_6 H_4 CH_3 CH_3 + HPO_3$$

$$C_6 H_3 CH_3 CH_3 PO(OH)_2 + 3Na OH = C_6 H_4 CH_3 CH_3 + Na_3 PO_4 + H_2O$$

In Wasser ist sie sehr viel leichter löslich, als die α Säure; 100 Th. Wasser von 15° lösen 1,8 Th. Säure, von 100° dagegen 117,3 Th. In salzsäurehaltigem Wasser ist sie viel schwerer löslich, als in reinem, so dass man eine wässrige Lösung durch Zusatz der genannten Säure fällen kann. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, in Aether schwerer.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Säure in schönen Blättchen aus.

Im Allgemeinen zeigt diese Säure dieselben Reactionen, wie die isomere α Xylylphosphinsäure.

Die Analyse der Säuren gab folgende Zahlen:

0,2306 gr Sub. gaben 0,4372 gr CO_2,
0,1348 gr H_2O.

Berechnet für die Formel $C_8 H_9 PO(OH)_2$		Gefunden
C	= 51,61 %	51,69 %
H	= 5,94 %	6,30 %

Die β m.-Xylylphosphinsäure gibt ebenso, wie die α Säure 2 Reihen Salze und sind dieselben den Salzen dieser Säure sehr ähnlich, doch etwas leichter löslich.

Neutrales β m.-xylylphosphinsaures Barium.

$C_6 H_3 CH_3 CH_3 PO_3 Ba + H_2O$

Dieses Salz wird dargestellt, indem man die wässrige Lösung der β m.-Xylylphosphinsäure mit Chlorbarium versetzt. In der Kälte fällt nichts aus, während beim Erwärmen schöne, glänzende Blättchen ausfallen, die sich in der Kälte wieder vollständig lösen. Man filtrirt daher durch ein Heisswasserfilter ab und wäscht mit kochendem Wasser nach. Um beim Erkalten Auflösung in dem anhängenden Wasser zu verhindern, wurden die Krystalle mit Alkohol übergossen, alsdann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und analysirt.

Die Analyse ergab:

1) 0,3461 gr Sub. verloren bei 110° 0,0200 H_2O,
2) 0,2021 gr Sub. gaben 0,1460 $BaSO_4$.

1) Berechnet für die Formel $C_6 H_3 CH_3 CH_3 PO_3 Ba + H_2O$		Gefunden
H_2D	= 5,31 %	5,60 %

2) Berechnet für die Formel $C_6 H_3 CH_3 CH_3 PO_3 Ba$		Gefunden
Ba	= 42,66	42,36

Saures β xylylphosphinsaures Nickel.

$(C_6 H_3 CH_3 CH_3 PO_3 H)_2 Ni + H_2O$

Das saure Nickelsalz wird erhalten, indem man die wässrige Lösung der β Xylylphosphinsäure mit gepulvertem, kohlensauren Nickel kocht. Hat die Kohlensäureentwickelung aufgehört, so lässt man erkalten, womöglich in einer Kältemischung. Das überschüssige kohlensaure Nickel filtrirt man ab und setzt das grünlich gefärbte Filtrat auf's Wasserbad; es scheiden sich sofort schöne, kleine Blättchen aus, die sich aber beim Erkalten wieder vollständig auflösen. Man dampft daher die Lösung fast zur Trockne, wäscht mit Alkohol und Aether ab, um die überschüssige Säure zu entfernen, und trocknet die erhaltenen Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Analyse ergab:

1) 0,4650 gr Sub. verloren bei 110° 0,0195 gr H_2O,
2) 0,3541 gr Sub. gaben 0,0621 Ni O.

1)	Berechnet für die Formel $(C_6 H_3 CH_3 CH_3 PO_3 H)_2 Ni + H_2O$	Gefunden
	H_2O = 4,03 %	4,20 %
2)	Berechnet für die Formel $(C_6 H_3 CH_3 CH_3 PO_3 H)_2 Ni$	Gefunden
	Ni = 13,67 %	13,76 %

Neutrales β xylylphosphinsaures Silber.

$C_6 H_3 CH_3 CH_3 PO_3 Ag_2$

Das Silbersalz wird dargestellt, indem man zu der genau mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Xylylphosphinsäurelösung vorsichtig salpetersaures Silber setzt. Das Salz fällt dann als weisser Niederschlag, der in Ammoniak und Salpetersäure sehr leicht löslich ist, aus. Ist er einmal gelöst, so kann er durch Neutralisation nicht mehr ausgefällt werden. Das Salz scheint also in salpetersaurem Ammoniak löslich zu sein.

Die auf dem Filter gesammelte, gut ausgewaschene und

an der Luft getrocknete Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1506 gr Sub. gaben 0,1075 gr Ag Cl.

Berechnet für die Formel $C_8 H_9 PO_3 Ag_2$	Gefunden
Ag = 53,89 %	53,73 %

Nitroxylylphosphinsäuren.

α m.-Nitroxylylphosphinsäuren.

$$C_6 H_2 NO_2 \overset{1}{C}H_3 \overset{3}{C}H_3 \overset{4}{P}O(OH)_2$$

Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die feste Säure entstehen leicht zwei isomere Nitrosäuren. Man trägt in ein Kölbchen mit rauchender Salpetersäure die zu nitrirende Xylylphosphinsäure, fein gepulvert, allmählich ein. Da irgend erhebliche Temperaturerhöhung die Ausbeute beeinträchtigt, so stellt man das Kölbchen während der ganzen Operation in Eiswasser. Nach beendeter Reaction schüttet man das ganze Reactionsproduct in kaltes Wasser. Es tritt sofort eine Trübung ein, die Wände beschlagen sich mit Oeltropfen, die nach einiger Zeit fest werden. Um schöne Krystalle zu erhalten, wurden die Tröpfchen durch Erwärmen nochmals aufgelöst, beim Erkalten krystallisirt dann die Nitrosäure in gelbgefärbten Nadeln aus, die abfiltrirt und auf Thontellern getrocknet werden. Dieselben schmelzen bei 182°.

Das Filtrat wurde weiter eingedampft, alsbald setzten sich kleine Oeltröpfchen ab, welche beim Erkalten und längerm Stehen fest wurden. Die feste Masse wurde abfiltrirt und aus salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Aus dieser Lösung krystallisirt die Säure in schönen Nadeln aus, die äusserlich der erst erhaltenen Säure ganz ähnlich sind, doch einen niedern Schmelzpunkt zeigen, nämlich 100°.

Da die Säuren übereinstimmende Analysen gaben, aber ganz verschiedene Schmelzpunkte zeigten, die bei weiterm

Umkrystallisiren sich nicht verändern, so liegen hier zwei Isomere vor, die sich durch ihre Stellung der Nitrogruppen unterscheiden.

In ihrem sonstigen Verhalten sind sie sehr ähnlich, so zeigen sie dieselbe Krystallform, sind in Alkohol leicht löslich und verpuffen beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Zu ihrer Trennung benutzt man ihre verschiedene Löslichlichkeit in Wasser, es ist nämlich die bei 182° schmelzende Säure weniger löslich, wie die bei 100° schmelzende Säure. Die Analyse der bei 182° schmelzenden Nitroxylylphosphinsäure ergab:

0,1653 gr Sub. gaben bei 751 mm Druck und 18° 9,3 ccm N.

Berechnet für die Formel	Gefunden
$C_8 H_8 \begin{matrix} NO_2 \\ PO(OH)_2 \end{matrix}$	
N = 6,06 %	6,40 %

Die Analyse der bei 100° schmelzenden Nitrosäure gab

0,1719 gr Sub. gaben bei 762 mm Druck und 15° 8,40 ccm N.

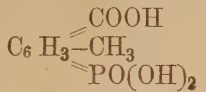
Berechnet für die Formel	Gefunden
$C_8 H_8 \begin{matrix} NO_2 \\ PO(OH)_2 \end{matrix}$	
N = 6,06 %	5,82 %

β m.-Nitroxylylphosphinsäure.

$$C_6 H_2 \begin{matrix} NO_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ PO(OH)_2 \end{matrix}$$

Diese Nitrosäure wird dargestellt durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die β m.-Xylylphosphinsäure. Die Reaction verläuft ebenso, wie bei der α Säure. Die beim Eingiessen in Wasser sich ausscheidenden Oeltröpfchen lösen sich sehr leicht in warmem Wasser auf und können aus demselben in schönen Krystallen erhalten werden. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten keinen konstanten Schmelzpunkt,

erwiesen sich auch bei der Analyse nicht als reine Mononitrosäure, da der Stickstoffgehalt zu niedrig war. Bei der weitern Untersuchung stellte sich heraus, dass die Substanz ein Gemisch von Nitrosäure und Toluphosphinsäure



war, die sich nicht trennen liessen. Bei der β Xylylphosphinsäure war also gleichzeitig Nitrirung und Oxydation einer Methylgruppe eingetreten. Da bei der α Xylylphosphinsäure eine Bildung von Toluphosphinsäure nicht beobachtet wurde, so ist die β Säure also der Oxydation leichter zugänglich als die α Säure.

Einwirkung von Brom auf α und β Xylylphosphinsäure.

Bringt man Bromwasser mit α Xylylphosphinsäure zusammen, so erfolgt schon in der Kälte Einwirkung, die braunrothe Farbe des Brom verschwindet und es scheiden sich auf dem Boden des Gefässes schwach gelb gefärbte Tröpfchen aus, die sich als Bromxylol ergaben. Dasselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt, das zurückbleibende Bromxylol mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt war nicht constant, sondern stieg allmählich von 200° bis 230°; auch liess sich durch Fractionirung (der nicht erheblichen Menge Substanz) kein einheitlicher Körper erhalten. Nach der Analyse war die Substanz ein Gemisch von Mono- und Dibromxylol ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten von Brom zu Tolylphosphinsäure $C_7 H_7 PO(OH)_2$, wobei gleichfalls ein entsprechendes Gemisch entsteht.

Die Einwirkung von Brom auf die β m.-Xylylphosphinsäure verläuft im Allgemeinen gerade wie bei der α Säure, doch entsteht neben den Bromxylolen noch eine Bromxylylphosphinsäure, welche in Wasser schwer löslich ist und sich aus diesem sofort krystallinisch ausscheidet.

Toluphosphinsäuren.

Michaelis und *Paneck* [1]) erhielten durch Oxydation der Tolylphosphinsäure $CH_3 C_6 H_4 PO(OH)_2$ in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kalium eine sehr beständige und gut krystallisirende Säure von der Zusammensetzung

$$C_6 H_4 \begin{cases} COOH \\ PO(OH)_2 \end{cases}$$

welche sie wegen ihrer nahen Beziehung zur Benzoesäure, Benzophosphinsäure nannten. Ich habe in ähnlicher Weise durch Oxydation der beschriebenen m.-Xylylphosphinsäuren, zwei Säuren erhalten, welche ich, obiger Bezeichnung entsprechend, als Toluphosphinsäuren bezeichnen werde. Dieselben leiten sich also von einer Toluylsäure $C_6 H_4 \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases}$ ab, in der ein Atom Wasserstoff durch den Phosphinsäurerest ersetzt ist

$$C_6 H_3 \begin{cases} CH_3 \\ COOH \\ PO(OH)_2 \end{cases}$$

Darstellung der α m.-Toluphosphinsäure.

$$C_6 H_3 \begin{cases} CH_3 \\ COOH \\ PO(OH)_2 \end{cases}$$

Zur Darstellung der α m.-Toluphosphinsäure löst man 5 gr der α m.-Xylylphosphinsäure in 2 Liter Wasser, macht mit Kalihydrat schwach alkalisch, erwärmt auf 50—60° und setzt allmählich die zur Oxydation einer Methylgruppe nöthige Menge (8,5 gr) übermangansaures Kalium zu. Anfangs wird letzteres Salz sehr schnell, unter Abscheidung von Mangansuperoxyd, entfärbt, später verläuft die Reaktion angsamer; die letzten Reste des Salzes werden beim Eindampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade verbraucht. Ist die rothe Färbung völlig verschwunden, so filtrirt man das gebildete Mangansuperoxyd ab. Das Filtrat, welches das Kaliumsalz der gebildeten Säure enthält, wird zur Trockne gedampft, dann mit conc. Salzsäure zu einem Brei angerührt und nochmals auf dem Wasserbade erwärmt. Durch die

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 14. 405.

conc. Salzsäure wird die schwächere Toluphosphinsäure ausgetrieben. Versetzt man nun mit absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, so löst sich die Toluphosphinsäure vollständig, während das gebildete Chlornatrium zurückbleibt. Man filtrirt letzteres ab und verdunstet die Lösung im Luftstrom oder im Vacuum.

Beim Verdunsten auf dem Wasserbade bildet sich etwas des sauren Aethylaethers, der sich als dickes Oel ausscheidet und die Krystallisation der übrigen Säure beeinträchtigt.

Die beim Verdunsten der alkoholischen Lösung sich ausscheidende Säure ist ziemlich rein, doch nur undeutlich krystallisirt; deshalb wäscht man mit Aether ab und krystallisirt aus wenig warmem Wasser um.

Die α Toluphosphinsäure $C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH_3\\PO(OH)_2\end{cases}$ bildet farblose Prismen, die in kaltem Wasser mässig, in heissem leichter und in Alkohol sehr leicht löslich sind. In wasserfreiem Aether ist sie dagegen schwer löslich. Die reine Säure schmilzt glatt bei 262° und färbt sich dabei dunkel. Die Säure ist sehr schwer verbrennlich; sowohl mit chromsaurem Blei, als auch mit Kupferoxyd, im offenen und geschlossenen Rohr, konnte sie nicht vollständig zur Verbrennung gebracht werden. Man musste sie daher mit Platinmohr im Sauerstoffstrom verbrennen.

Die Analyse ergab dann folgende Zahlen:

0,1231 gr Sub. gaben 0,2004 CO_2
0,0486 H_2O.

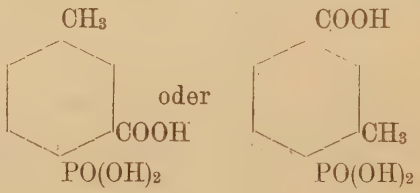
Berechnet für die Formel $C_6H_3\begin{cases}COOH\\CH_3\\PO(OH)_2\end{cases}$		Gefunden
C	= 44,44	44,39
H	= 4,17	4,37

Erhitzt man etwas der Säure in einem Reagensglas, so destillirt eine ölige Flüssigkeit in den vordern kalten Theil des Glases, unter gleichzeitiger Verkohlung eines Theils der

Verbindung. Das Destillat wird beim Erkalten sofort fest und ergab sich bei näherer Untersuchung als m.-Toluylsäure vom Schmelzpunkt 105 bis 106° nach dem Umkrystallisiren. Die zurückbleibende Kohle enthält Metaphosphorsäure in reichlicher Menge. Es zerfällt also die Toluphosphinsäure, entsprechend der Benzophosphinsäure, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\CH_3\\PO(OH)_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH_3\end{cases} + HPO_3$$

Die Stellung der Methylgruppe in dieser Verbindung zum Phosphorsäurerest bleibt zweifelhaft. Je nachdem das Methyl von der Stellung 3 oder 1 oxydirt wird, kann die Verbindung:



entstehen.

Salze der α Toluphosphinsäure.

Die α Toluphosphinsäure ist eine starke dreibasische Säure, deren Salze sich sehr schwer rein erhalten lassen, da leicht ein Gemisch der neutralen und sauren Salze entsteht. Am leichtesten lassen sich das Blei- und Silbersalz darstellen.

Saures α toluphosphinsaures Blei.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\COOH\\PO_2Pb\end{cases} + H_2O$$

Dasselbe wird dargestellt, indem man zu der mit Essigsäure angesäuerten wässrigen Lösung der Toluphosphinsäure essigsaures Blei gibt, wodurch ein weisser, käsiger Niederschlag ausfällt, der beim Kochen mit verdünnter Essigsäure löslich ist und dann beim Erkalten in wasserhellen Nadeln

auskrystallisirt, die in reinem Wasser sehr wenig löslich sind. Dieselben werden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Analyse gab:

1) 0,4330 gr Sub. verloren bei 110° 0,0195 gr H_2O.
2) 0,2275 gr Sub. gaben 0,1663 Pb SO_4.

Berechnet für die Formel	Gefunden
$C_6H_3(CH_3)(COOH)(PO_3Pb) + H_2O$	
$H_2O = 4{,}1\ \%$	4,4 %

Berechnet für die Formel	Gefunden
$C_6H_3(CH_3)(COOH)(PO_3Pb)$	
$Pb = 48{,}9\ \%$	49,1 %

α Toluphosphinsaures Silber.

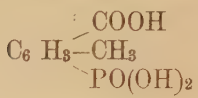
$$C_6H_3(CH_3)(COOAg)(PO(OAg)_2)$$

Dasselbe wird dargestellt durch Eintropfen von salpetersaurem Silber in die durch Ammoniak genau neutralisirte, wässrige Lösung der Säure, es fällt dann als weisser, amorpher, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag aus. In Salpetersäure, wie in Ammoniak ist das Salz leicht löslich. Versetzt man die freie α Toluphosphinsäure mit salpetersaurem Silber, so entsteht ebenfalls ein Niederschlag, welcher wahrscheinlich ein saures Salz ist.

Eine Analyse des neutralen Silbersalzes ergab:
0,2350 gr Sub. gaben 0,1885 gr Ag Cl.

Berechnet für die Formel	Gefunden
$C_6H_3(CH_3)(COOAg)(PO(Ag)_2)$	
$Ag = 60{,}05\ \%$	60,20 %

β Toluphosphinsäure.

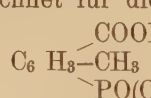


Die β Säure wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie die α Säure, nur ist hierbei zu bemerken, dass das Kaliumhypermanganat schneller auf diese Säure einwirkt (entsprechend dem Verhalten der β Säure zu Salpetersäure), sonst verläuft die Reaktion wie bei der α Xylylphosphinsäure.

Beim Eindunsten der Alkohollösung scheidet sich die β Toluphosphinsäure als weisses Pulver aus. Dasselbe ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Um die Säure rein zu erhalten, wäscht man die erst erhaltenen Krystalle mit Aether ab und krystallisirt sie aus heissem Wasser um. Die reine Säure krystallisirt in kleinen Nadeln, die bei 220° schmelzen.

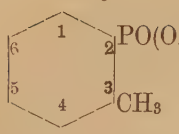
Die Analyse gab:

0,1266 gr Sub. lieferten 0,2068 CO_2
0,0501 H_2O.

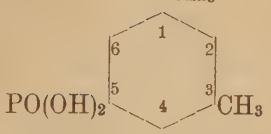
Berechnet für die Formel 		Gefunden
C =	44,44 %	44,39 %
H =	4,17 %	4,37 %

Beim Erhitzen zerfällt die β Toluphosphinsäure, wie die α Säure, in Metaphosphorsäure und m.-Toluylsäure. Sie unterscheidet sich von der α Verbindung charakteristisch durch ihr Verhalten gegen Kupfersulfat. Versetzt man eine Lösung der α Säure mit dem genannten Kupfersalz, so entsteht beim Erhitzen ein krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst; die β Säure liefert, auf die gleiche Weise behandelt, weder in der Kälte noch in der Hitze einen Niederschlag.

Da die Stellung der Seitenketten in der β Xylylphosphinsäure durch die Schemata

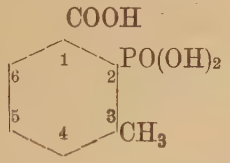
I. 

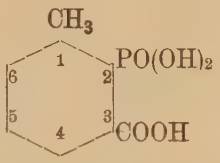
oder

II. 

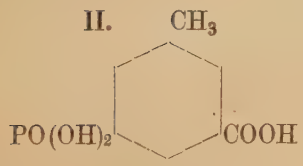
ausgedrückt werden kann, so ist die Stellung in der Toluphosphinsäure eindeutig, denn beide Methyle stehen zu dem Phosphorsäurerest in der Stellung 1·2 oder 1·3.

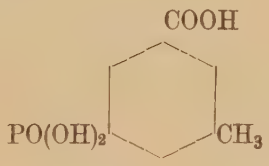
Mithin sind die Formelen

I. 



oder

II. 

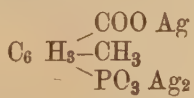


identisch.

β Salze der Toluphosphinsäure.

Die β Toluphosphinsäure ist ebenfalls eine starke 3 basische Säure, die nur sehr schwer reine Salze gibt; am leichtesten erhält man das toluphosphinsaure Silber.

β Toluphosphinsaures Silber.



Dieses Salz wird dargestellt, indem man zu der durch Ammoniak genau neutralisirten β Toluphosphinsäure langsam salpetersaures Silber zusetzt; alsdann fällt das Salz als weisser, käsiger Niederschlag aus, der in Wasser sehr schwer, in Ammoniak und Salpetersäure aber leicht löslich ist. Der

abfiltrirte, mit Wasser gut ausgewaschene Niederschlag gab nach dem Trocknen auf Thonplatten folgende Zahlen:

0,2109 gr Sub. gaben 0,1681 gr Ag Cl.

Berechnet für die Formel	Gefunden
$C_6H_3(COOAg)(CH_3)(PO_3Ag_2)$	
Ag = 60,05 %	59,87 %

Chloride der α und β Toluphosphinsäuren.

Die eben beschriebenen α und β Toluphosphinsäuren enthalten 3, durch Halogene leicht ersetzbare, Hydroxylgruppen. Bringt man zu diesem Zweck 1 Mol. der Toluphosphinsäure mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid zusammen, so wird das Gemenge nach einiger Zeit flüssig, und es tritt eine lebhafte Salzsäureentwickelung ein, die durch Erwärmen noch gesteigert werden kann.

Die Reaktion verläuft nach folgender Formel:

$$C_6H_3(COOH)(CH_3)(PO(OH)_2) + 3\,PCl_5 = C_6H_3(COCl)(CH_3)(POCl_2) + 3\,POCl_3 + 3\,HCl$$

Diese Chloride bilden gelbe, das Licht stark brechende Flüssigkeiten, die sich bei gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt destilliren lassen.

Darstellung des α Tulophosphinsäurechlorids.

$C_6H_3(COCl)(CH_3)(POCl_2)$

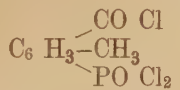
Das α m.-Toluphosphinsäurechlorid wird dargestellt, indem man 2 gr α m.-Toluphosphinsäure mit 6 gr Phosphorpentachlorid in einem kleinen Destillirkölbchen zusammenbringt und das Gemisch kräftig umschüttelt, so dass Phosphorpentachlorid und Säure in innige Berührung kommen.

Hierdurch wird die anfangs feste Masse allmählich flüssig. Die Reaktion verläuft unter lebhafter Salzsäureentwickelung, und zwar anfangs von selbst, muss aber gegen Ende derselben durch Erwärmen unterstützt werden. Ist nun die Säure sowie das Phosphorpentachlorid ganz verflüssigt, so kann man die Reaktion als beendet ansehen. Man destillirt nun den Kolbeninhalt, wobei anfangs das Thermometer bis 120° steigt und alles Phosphoroxychlorid übergeht; dann steigt das Thermometer rasch bis 320°, bei welcher Temperatur das Chlorid zu sieden anfängt. Die grösste Menge des Chlorids geht zwischen 320°—330° über, während ein kleiner Theil infolge des hohen Siedepunkts sich zersetzt, so dass man auf diese Weise eine nicht sehr günstige Ausbeute erhält.

Das so erhaltene α m.-Toluphosphinsäurechlorid ist eine schwere, schwachgelb gefärbte, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser sehr leicht zersetzt und dann wieder in die α m.-Toluphosphinsäure übergeht. Es siedet nicht unzersetzt bei 320°—330°, unter —17 abgekühlt, wird es nicht fest.

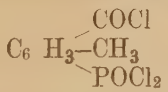
Die Analyse ergab:

0,3443 gr Sub. gaben 0,5390 Ag Cl.

Berechnet für die Formel	Gefunden
	
Cl = 39,20 %	38.86 %

Da das Toluphosphinsäurechlorid sich sehr leicht an der Luft zersetzt und Salzsäure abgibt, ist es sehr schwer, eine genau stimmende Analyse zu erhalten.

Darstellung des β Toluphosphinsäurechlorids.



Das β Toluphosphinsäurechlorid wird auf dieselbe Art und Weise dargestellt, wie das α Chlorid, doch geht die Reaktion schneller vor sich, als bei der α Verbindung. Da

ich bei dem ersten Versuch, das α Toluphosphinsäurechlorid bei gewöhnlichem Druck zu destilliren, gesehen hatte, dass dasselbe sich bei der hohen Temperatur zersetzt, so wurde jetzt die Destillation im Vacuum vorgenommen. Bei einem Druck von 147 mm ging das β m.-Toluphosphinsäurechlorid constant bei 249° über. Das β Toluphosphinsäurechlorid ist eine dicke, ölige, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die auch unter —16° abgekühlt, nicht fest wird. Mit Wasser zersetzt es sich unter Rückbildung der β m.-Toluphosphinsäure.

Die Analyse ergab:

0,4735 gr Sub. gaben 0,7491 gr Ag Cl.

Berechnet für die Formel	Gefunden
$C_6 H_3 \begin{cases} CO\,Cl \\ CH_3 \\ PO\,Cl_2 \end{cases}$	
Cl = 39,20 %	38,90 %

II. Derivate des Para-Xylols.

Para-Xylol reagirt mit Phosphorchlorür auf Zusatz von Chloraluminium ebenso, wie die Meta-Verbindung, indem Para-Xylylphosphorchlorür entsteht, das hier, der Natur des Para-Xylols entsprechend, nur einheitlich sein kann. Ein Eintritt des Phosphorchlorürrestes in eine der Methylgruppen findet auch hier nicht statt. Die Para-Xylylphosphorverbindungen sind den Metaverbindungen sehr ähnlich, krystallisiren jedoch durchweg, mit Ausnahme der phosphinigen Säure, besser.

Darstellung des Para-Xylylphosphorchlorürs aus Para-Xylol, Phosphorchlorür und Chloraluminium.

Das p. Xylylphosphorchlorür wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie die Meta-Verbindung.

Es ist eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren in nicht ganz dicht geschlossenen Gefässen leicht schwach gelb färbt. Bei —30° wird es fest und krystallisirt dann in schönen Nadeln, die bei —23° schmelzen. Das reine Para-Xylylphosphorchlorür siedet constant bei 253°—254° und hat das spec. Gewicht 1,25 bei 18°, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

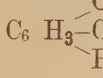
Die Analyse ergab: 0,3945 gr Sub. gaben 0,5414 gr Ag Cl.

	Berechnet:	Gefunden
Cl =	34,29 %	34,05 %

Darstellung des Para-Xylylphosphortetrachlorids.

Das p. Xylylphosphortetrachlorid wird auf demselben Wege dargestellt, wie das M.-Xylylphosphortetrachlorid, nur muss man dasselbe, beim Zuleiten des Chlors, da es fest wird, öfters mit einem trockenen Glasstab durchstechen und durcharbeiten, da sonst nicht alles Chlorür in das Tetrachlorid übergeführt wird. Das Para-Xylylphosphortetrachlorid ist eine weisse, krystallinische Masse, die sehr stark Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, dann eine gelbliche Färbung annimmt und zerfliesst. Bei sehr langsamer Einwirkung des Chlors auf das Chlorür krystallisirt das Tetrachlorid in farblosen Prismen, die sich namentlich an der Wandung des Kölbchens ausscheiden. Dieselben schmelzen bei ca. 60° und bilden dann eine wasserhelle Flüssigkeit. Im Allgemeinen zeigt das Para-Xylylphosphortetrachlorid dieselben Reaktionen, wie die Meta-Verbindung. Mit Wasser geht es unter lebhafter Reaktion in Para-Xylylphosphoroxychlorid resp. in die Säure über.

Para-Xylylphosphoroxychlorid.



Diese Verbindung wird, ebenso wie m.-Verbindung, durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Xylylphosphortetrachlorid dargestellt.

$$C_8 H_9 PCl_4 + SO_2 = C_8 H_9 POCl_2 + SOCl_2$$

Aus der erhaltenen bräunlichen Flüssigkeit lässt sich das Oxychlorid durch Destillation leicht isoliren.

Das Para-Xylylphosphoroxychlorid ist eine nahezu farblose, dicke Flüssigkeit, die bei 280°—281° siedet und sich mit Wasser lebhaft unter Erwärmung zersetzt und in die Xylylphosphinsäure übergeht. Es hat bei 18° ein spec. Gewicht von 1,31 auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

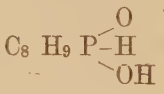
Die Analyse ergab:

0,3884 gr Sub. gaben 0,4953 gr Ag Cl.

Berechnet für die Formel $C_8 H_9 PO Cl_2$	Gefunden
Cl = 31,84 %	32,04 %

Hydroxylverbindungen des Para-Xylylphosphorchlorürs.

Para-Xylylphosphinige Säure.



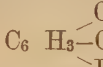
Diese Verbindung, welche der phosphorigen Säure entspricht, wird leicht durch Zersetzung des Xylylphosphorchorürs mit Wasser erhalten.

Am besten stellt man sie dar, indem man zu einem grossen Ueberschuss von Wasser, unter stetem Umrühren, p. Xylylphosphorchlorür zutropfen lässt und zuletzt auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktion verläuft sehr lebhaft und unter Salzsäureentwickelung.

Die gebildete Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, während sie in heissem sehr leicht löslich ist, sie scheidet sich deshalb beim Erkalten einer wässrigen Lösung als dickes Oel aus, das auch beim Abkühlen unter 0° nicht

fest wird. Einmal gelang es mir, die Säure aus alkoholischem Wasser als einen Krystallbrei zu erhalten. Da ich die Säure so noch nicht für analysenrein hielt, versuchte ich sie nochmals umzukrystallisiren, und zwar wieder aus akoholhaltigem Wasser. Aus dieser Lösung schieden sich jedoch die Krystalle nicht mehr aus, es scheinen also äussere, nicht näher beobachtete Einflüsse bei der ersten Krystallisation mitgewirkt zu haben. Die Versuche, die Säure aus einem andern Lösungsmittel umzukrystallisiren, führten ebenfalls zu keinem Resultat; es musste daher von einer Analyse Abstand genommen werden.

Para-Xylylphosphinsäure.



Die Para-Xylylphosphinsäure entsteht durch Eintragen des Para-Xylylphosphortetrachlorids oder Oxychlorids in Wasser. Im ersten Fall bildet sich zuerst Oxychlorid, das als schweres Oel zu Boden sinkt und sich erst allmählich, schneller beim Erwärmen, in Xylylphosphinsäure umsetzt, im zweiten Falle geht das Oxychlorid direkt in die Säure über. Sollte hierbei auch nach längerm Erhitzen ein Theil ungelöst bleiben, so war etwas gechlortes Xylol vorhanden, das vermittelst eines nassen Filters entfernt wird. Die Para-Xylylphosphinsäure scheidet sich beim Erkalten des eventuell durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirten Filtrats in schönen, wasserhellen Krystallen aus. Dieselben schmelzen bei 179—180°.

Die Analyse der Säure ergab:

0,1294 gr Sub. gaben 0,0652 gr H_2O,
0,2420 gr CO_2.

Berechnet für die Formel $C_8H_9PO(OH)_2$		Gefunden
C =	51,61 %	51,30
H =	5,94 %	6,2

Die Para-Xylylphosphinsäure krystallisirt aus alkoholischem Wasser in schönen, seideglänzenden Nadeln, die bei

179°—180° schmelzen. Dieselben sind in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Durch starkes Erhitzen der Para-Xylylphosphinsäure für sich oder mit Alkalien erhält man Paraxylol und Metaphosphorsäure resp. orthophosphorsaure Salze.

Die Para-Xylylphosphinsäure ist eine starke, zweibasische Säure, die zwei Reihen Salze bildet, saure und neutrale.

Salze der Para-Xylylphosphinsäure.

Saures para-xylylphosphinsaures Kalium.

Dieses Salz wird dargestellt, indem man eine Lösung der Xylylphosphinsäure mit Kalilauge neutralisirt und dann noch einen Ueberschuss von Säure zugibt. Dampft man dann die Lösung etwas ein und lässt sie erkalten, so krystallisirt das saure xylylphosphinsaure Kalium in schönen, büschelförmigen Krystallen. Um die überschüssige Säure wegzubringen, filtrirt man die Krystalle ab und wäscht mit absolutem Alkohol, worin das Salz nicht, wohl aber die Säure löslich ist.

Die Analyse ergab:

0,2560 gr Sub. gaben 0,2783 $K_2 Pt Cl_6$.

Berechnet für die Formel	Gefunden
$C_8 H_9 PO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$	
K = 17,41 %	17,72 %

Para xylylphosphinsaures Barium.

$C_8 H_9 PO_3 Ba$.

Man erhält dieses Salz, indem man die wässrige Lösung der p. Xylylphosphinsäure mit Chlorbarium versetzt

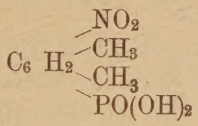
und erhitzt. Das Bariumsalz scheidet sich dann in schönen, weissen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die sich beim Erkalten wieder sehr leicht auflösen. Man filtrirt unter Anwendung eines Heisswassertrichters, wäscht mit heissem Wasser und kaltem Alkohol und trocknet die Krystalle erst auf Thonplatten, dann bei 100°.

Die Analyse ergab:

0,2685 gr Sub. gaben 0,1940 Ba SO_4.

Berechnet für die Formel $C_8 H_9 PO_3 Ba$.	Gefunden
Ba = 42,66 %	42,59 %

Para-Nitroxylylphosphinsäure.



Eine Nitroverbindung der Para-Xylylphosphinsäure wird leicht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die Säure erhalten. Es wird, wie bei den oben beschriebenen Nitroverbindungen, die feste Säure allmählich und unter Abkühlung in die Salpetersäure eingetragen. Nimmt die Salpetersäure keine Xylylphosphinsäure mehr auf, so giesst man das Gemisch in kaltes Wasser und dampft ein, wobei die Nitroverbindung in farblosen Nadeln auskrystallisirt. Es tritt also nicht, wie bei der Metaverbindung, sogleich eine Ausscheidung von ölförmiger Nitrosäure ein, sondern diese scheidet sich erst beim Concentriren aus. Die Krystalle der Nitroverbindung sind in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren schmelzen sie bei 224°, bei welcher Temperatur sich auch die Verbindung zersetzt. Im Reagensrohr erhitzt, verpufft sie unter Feuererscheinung.

Die Analyse ergab:

0,1775 gr Sub. gaben bei 750 mm Druck und 22° 9,5 ccm N.

Berechnet für die Formel		Gefunden
$C_8 H_8 \begin{matrix} NO_2 \\ PO(OH) \end{matrix}$		
N =	6,06	5,09

Para-Toluphosphinsäure.

$$C_6 H_3 \begin{matrix} COOH \\ CH_3 \\ PO(OH)_2 \end{matrix}$$

Ebenso wie die Meta-Xylylphosphinsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Toluphosphinsäure bildet, kann man auch aus der Para-Xylylphosphinsäure Para-Toluphosphinsäure darstellen.

Zur Oxydation der Para-Xylylphosphinsäure löst man 5—6 gr derselben in warmem Wasser, fügt erst Kalilauge oder Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion und dann allmählich, und unter digeriren auf dem Wasserbade, die entsprechende Menge Kaliumpermanganat hinzu. Da die Einwirkung des letzteren nur eine langsame ist, so nimmt man die Oxydation in nicht zu verdünnter Lösung vor.

Nach dem Abfiltriren des Mangansuperoxydes dampft man das Filtrat zur Trockne. Zu dem Rückstand setzt man conc. Salzsäure, bis die feste Masse zu einem dicken Brei geworden ist, erwärmt noch etwas und setzt nach dem Erkalten ein Gemisch von 2 Th. Alkohol und 1 Th. Aether zu. Das ungelöst bleibende Chlornatrium resp. Chlorkalium filtrirt man ab und zieht es, da die Para-Toluphosphinsäure schwer löslich ist, noch einige mal mit einem solchen Gemisch aus. Die Säure scheidet sich schon beim Verdunsten des Alkohols krystallinisch aus und wird durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem Wasser leicht in farblosen oder schwach gelbgefärbten feinen Nadeln erhalten, die bei 278° schmelzen.

Die Analyse ergab:

0,2122 gr getrocknete Sub. gaben im Platinschiffchen mit Platinmohr verbrannt 0,3466 CO_2 0,0836 H_2O.

	Berechnet für die Formel $C_6H_3(COOH)(CH_3)(PO(OH))$	Gefunden
C =	44,44 %	44,5 %
H =	4,17 %	4,4 %

Die Para-Toluphosphinsäure ist eine schön krystallisirende Verbindung, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether fast gar nicht löslich ist.

Erhitzt man die p. Toluphosphinsäure im Reagensrohr, so zersetzt sie sich unter theilweiser Verkohlung in p. Toluylsäure und Metaphosphorsäure.

$$C_6H_3(COOH)(CH_3)(PO(OH)_2) = C_6H_4(COOH)(CH_3) + HPO_3$$

Die Para-Toluphosphinsäure ist eine starke dreibasische Säure, deren Salze sich ähnlich wie die der Meta-Toluphosphinsäure verhalten.

Para-Toluphosphinsäurechlorid.

Ebenso, wie von der Meta-Toluphosphinsäure lässt sich auch von der Para-Toluphosphinsäure leicht das Chlorid erhalten, indem alle 3 Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt werden.

Bringt man Para-Toluphosphinsäure mit der entsprechenden Menge Phosphorpentachlorid in innige Berührung und erhitzt, so tritt sofort unter Salzsäureentwickelung eine lebhafte Reaktion ein, und das feste Gemisch wird allmählich flüssig. Hat sich alles gelöst, so destillirt man im luftverdünnten Raum, wobei zuerst das Phosphoroxychlorid und dann bei 220°—230° (unter einem Druck von 113 mm) das

Toluphosphinsäurechlorid, jedoch auch so nicht ganz ohne Zersetzung übergeht.

Die Analyse des frisch destillirten Chlorids ergab:

0,2605 gr Sub. gaben 0,4104 Ag Cl.

Berechnet für die Formel	Gefunden
$C_6H_3(COCl)(CH_3)(POCl_2)$	
Cl = 39,20 %	39,11 %

Das Para-Toluphosphinsäurechlorid ist zum Unterschied von den Meta-Chloriden fest. Es krystallisirt nach dem Destilliren in schönen, weissen Nadeln, die an der Luft sehr schnell Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen. Sie schmelzen bei 62° und bilden dann eine farblose Flüssigkeit. Durch Wasser geht die Verbindung leicht wieder in die ursprüngliche Säure über.